

где  $W_k(V)$  —  $k$ -е приближение для скорректированной гель-хроматограммы.

На рис. 2 представлено изменение функции  $W(M)$  в зависимости от числа итераций для блок-сополимера с  $\bar{M}_n=1200$ . За нулевое приближение была выбрана исходная хроматограмма  $W_0(V)=F(V)$ .

Параметр  $\delta = \sum_i (F(V_i) - F_k(V_i))^2$ , характеризующий сходимость итерационного метода, и значения  $\bar{M}_k(\infty)$  и  $\bar{M}_w(\infty)$ , вычисленные по выражениям (1) после каждой итерации, даны в табл. 2.

На рис. 3 и 4 приведены числовые функции ММР для исследуемых образцов, рассчитанные по итерационной схеме (4).

Таким образом, если в низкомолекулярной области имеются частично или полностью разрешенные пики олигомер-гомологов, целесообразно применять для расчета функций ММР метод «опорных точек» [5]. Для хроматограмм, не имеющих разрешенных пиков, функции ММР могут быть рассчитаны по итерационной схеме (4).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Романов А. К., Валуев В. И., Евреинов В. В., Шляхтер Р. А., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1364.
2. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.
3. Романов А. К., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1172.
4. Таганов Н. Г. В кн.: Гель-проникающая хроматография. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1974, с. 106.
5. Evreinov V. V., Romanov A. K., Entelis S. G. J. Chromatog., 1970, v. 53, p. 109.
6. Ishiqe T., Lee S. I., Hamelec A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 7, p. 1607.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
28.V.1985.

УДК 541.64 : 547.1'128

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

Алексеева Е. И., Качалова Н. Ю., Милянский Ю. С.,  
Нанушьян С. Р., Соколюк Е. В., Фельд С. Я.

В мировой и отечественной практике широкое применение в качестве различных типов покрытий стекловолоконных световодов нашли кремнийорганические полимеры [1–5], отверждаемые по реакции полиприсоединения. Их используют для светоотражающих, буферных, фильтрующих и защитных покрытий оптических волокон.

Были разработаны и исследованы кремнийорганические полимеры на основе полиоргановинилсилоксановых каучуков и олигоорганогидридсилоксанов. Меняя обрамление основной силоксановой цепи каучука и олигомера путем введения различных заместителей (метил, этил, пропил,  $\gamma$ -трифторметил, фенил, тиенил и другие), синтезирован ряд материалов с заданным комплексом свойств.

Полидиметилсилоксановый эластомер (СИЭЛ-СТ) [4] используют в качестве материала светоотражающих оболочек для кварц-полимерных световодов, работоспособных (т. е. сохраняющих световедущие свойства) при температурах  $-35$  —  $+200^\circ$ . На рис. 1 (кривая 1) приведена зависи-

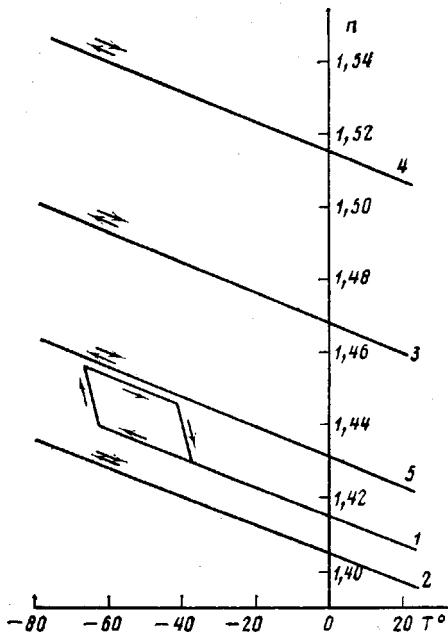


Рис. 1

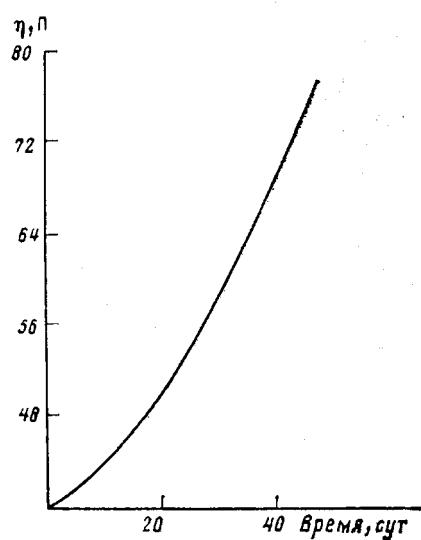


Рис. 3

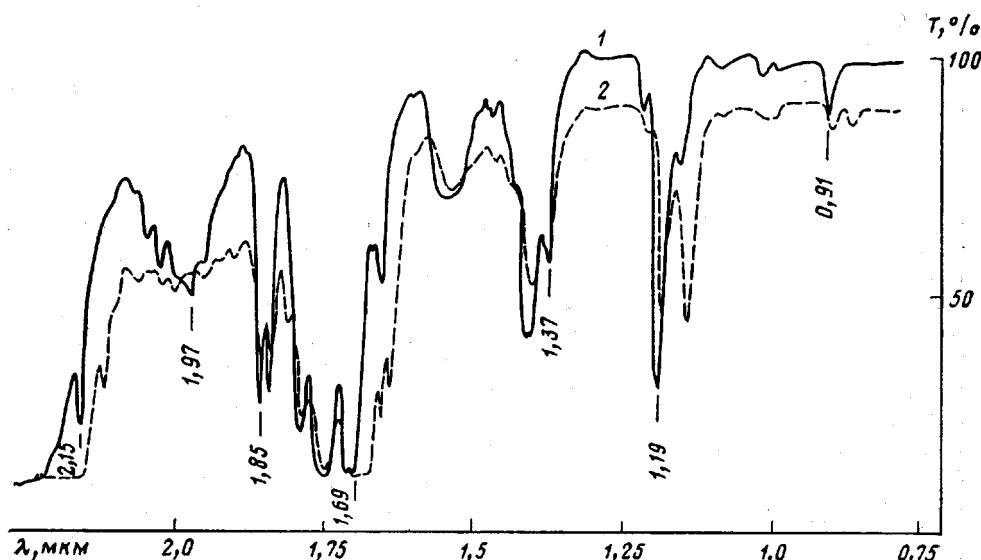


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости показателей преломления кремнийорганических эластомеров. 1 – СИЭЛ-СТ; 2 – СИЭЛ-ФТ (10 мол. %); 3, 4 – СИЭЛ-Ф (25 и 50 мол. %); 5 – СИЭЛ-Э (12 мол. %)

Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания  $T$  кремнийорганических полимерных композиций. 1 – СИЭЛ-СТ, 2 – СИЭЛ-Ф (50 мол. %). Длина исследованных образцов 0,01 м. Спектры СИЭЛ-СТ и СИЭЛ-Ф в области максимального пропускания практически совпадают, поэтому кривая 2 сдвинута вниз по оси  $T$  на 10%

Рис. 3. Изменение во времени вязкости композиции СИЭЛ-СТ с аутоингибиционным комплексным платиновым катализатором

мость показателя преломления  $n$  от температуры  $T$  для СИЭЛ-СТ. Видно, что работоспособность световода в отрицательной области температур ограничена из-за гистерезисного характера зависимости  $n - T$ . С помощью рентгеноструктурного и дифференциального термического анализа установлено, что гистерезисный характер кривой 1 обусловлен фазовым переходом в эластомере.

Введение в полидиметилсилоксановую цепь метил- $\gamma$ -трифтторпропилсилокси-звеньев позволяет получить композицию (СИЭЛ-ФТ) для светоотражающих оболочек световодов, работоспособных до температуры  $-110^\circ$  в отрицательной области и до  $250^\circ$  в области положительных температур. Вид зависимости  $n - T$  для СИЭЛ-ФТ (рис. 1, кривая 2) показывает, что расширение в отрицательную область интервала рабочих температур световода обусловлено главным образом сдвигом гистерезиса в сторону более низких температур. При содержании метил- $\gamma$ -трифтторпропилсилокси-звеньев 10 мол.% (рис. 1, кривая 2) гистерезис смещается за пределы исследуемой области температур. Кроме того, введение указанных звеньев существенно повышает маслобензостойкость световодов с покрытием из СИЭЛ-ФТ.

Для покрытий оптического волокна, обеспечивающих фильтрацию оболочечных мод, были разработаны полимеры с показателем преломления, превышающим показатель преломления кварцевого стекла. С этой целью часть метильных радикалов в полидиметилсилоксановой цепи была заменена на фенильные (СИЭЛ-Ф). В результате получена целая гамма материалов, пригодных для использования в качестве фильтрующих оболочек световодов из кварцевых и многокомпонентных стекол. На рис. 1 (кривые 3, 4) приведены зависимости  $n - T$  для СИЭЛ-Ф с различным содержанием метилфенилсилокси-звеньев. Как видно, и в этих случаях гистерезисная область сдвинута в отрицательную сторону по сравнению с СИЭЛ-СТ.

Для сохранения оптических и физико-механических свойств световодов при изготовлении и эксплуатации кабелей на световоды дополнительно наносят буферные оболочки из низкомодульных эластомеров ( $E \sim 0,1 - 4$  МПа). В качестве таких материалов в зависимости от требуемого интервала рабочих температур световода могут быть использованы все указанные эластомеры. Ограничением использования того или иного эластомера в качестве материала для буферного покрытия является температура начала фазового перехода, сопровождающегося изменением физико-механических характеристик оболочки. Последнее приводит к образованию микроизгибов световода, обусловливающих увеличение потерь и понижение прочности световода. Как видно из рис. 1, введение асимметрии в обрамление основной полидиметилсилоксановой цепи подавляет фазовый переход (кристаллизацию) в эластомере, что обеспечивает возможность применения СИЭЛ-Ф и СИЭЛ-ФТ также и в качестве материалов для буферных оболочек. Однако производство указанных материалов достаточно сложно и дорого. Поэтому с целью понижения стоимости световодов был синтезирован ряд кремнийорганических эластомеров для буферных оболочек, содержащих в своем составе метилэтилсилокси-звенья (СИЭЛ-Э). На рис. 1 (кривая 5) представлена зависимость  $n - T$  для типичного представителя этого ряда. Из вида кривой следует, что подобные композиции можно применять и в качестве материалов для светоотражающих оболочек кварц-полимерных световодов, работоспособных до температур  $-50^\circ$ .

Важным свойством всех исследованных полимеров при их использовании в качестве светоотражающих оболочек световодов является оптическая прозрачность. Нами были проведены исследования спектральных характеристик пропускания всех указанных композиций. Как показал эксперимент, спектры пропускания композиций в видимой и ближней ИК-областях спектра (до 2,3 мкм) практически совпадают. На

рис. 2 представлены типичные спектральные зависимости коэффициента пропускания для композиций СИЭЛ-СТ и СИЭЛ-Ф. Как видно, материалы типа СИЭЛ имеют окна прозрачности в наиболее перспективных для волокнооптических линий связи областях спектра (0,85; 1,3 и 1,55 мкм). Пики поглощения, характерные для спектров, представленных на рис. 2, принадлежат главным образом высшим обертонам С—Н-колебаний в группах  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  [6] и О—Н-колебаний. Пик поглощения на волне 1,19 мкм обусловлен, вероятнее всего, комбинацией валентных и деформационных колебаний ОН-групп. Некоторое смещение пиков поглощения в спектрах СИЭЛ-СТ по сравнению с СИЭЛ-Ф в диапазонах 1,15; 1,6 и 1,9 мкм связано с возмущающим воздействием С—Н-колебаний бензольных колец в метилфенилсилокси-звеньях СИЭЛ-Ф.

Исследования показали, что пропускание материалов типа СИЭЛ в области рабочих длин волн может быть существенно повышено глубокой очисткой исходных компонентов и конечного продукта. Например, промышленный СИЭЛ-СТ имеет пропускание 5–10% (длина волны 0,87 мкм, длина кюветы с образцом – 0,1 м), тогда как СИЭЛ-СТ глубокой очистки имеет пропускание >95%.

По технологии изготовления оптических кабелей поверх буферной оболочки наносят защитное (армирующее) покрытие из материала с более высоким модулем упругости. Основными требованиями к таким покрытиям являются наличие хорошего адгезионного контакта с буферной оболочкой и достаточно плавное изменение физико-механических свойств полимерной системы от центра к периферии. Последнее обусловлено необходимостью уменьшения внутренних напряжений в полимерных оболочках для уменьшения микроизгибов световода. Эти условия были реализованы как путем создания соответствующей конструкции световода, так и материалов для защитных покрытий на основе всех видов полимеров типа СИЭЛ с минеральными наполнителями ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  и другие). Так, компаунд СИЭЛ-СТ, наполненный  $\text{TiO}_2$  (весовое соотношение 1:1), имеет модуль упругости  $E \approx 20$  МПа, а модуль ненаполненного СИЭЛ-СТ составляет  $E \approx 2$  МПа. При этом прочность адгезионного контакта между указанными материалами превышает когезионную прочность ненаполненного компаунда (соответственно 2 и 1,5 МПа).

В защитной системе световода, включающей несколько последовательно нанесенных полимерных оболочек, одна из которых содержит наполнитель, создается состояние квазимонолита с постепенным изменением валового состава и физико-механических свойств от центра к периферии. Это обусловлено химическим подобием элементарных звеньев полимерных цепей материалов оболочек, благодаря чему они обладают и структурной аналогией. Использование такой конструкции существенно уменьшает микроизгибы, что понижает затухание в световоде и увеличивает его прочность, особенно в области отрицательных температур.

Одним из важнейших технологических параметров используемых композиций является их жизнеспособность, т. е. время жизни с введенным катализатором до возрастания вязкости вдвое. Стандартный катализатор Спайера обеспечивает жизнеспособность композиций типа СИЭЛ при комнатной температуре  $\sim 5$  ч. Однако в условиях вытяжки световода это время уменьшается до 0,25–0,5 ч, что ухудшает технологичность процесса и качество световода. С целью увеличения жизнеспособности полимерных композиций, используемых для всех видов покрытий световодов (особенно наполненных, из-за трудности гомогенизации), была разработана система катализатор — ингибитор, которая позволяет в широких пределах варьировать как температуру начала полимеризации, так и ее скорость. Использовали три типа таких систем: катализатор Спайера + 1,3-диметилпиразол (ингибитор); комплексный платиновый катализатор + 1,3-диметилпиразол; аутоингибирированный до заданной температуры комплексный платиновый катализатор.

Первый вариант позволяет получать системы, жизнеспособные при комнатной температуре в течение 6 мес. Это особенно важно при изготовлении наполненных систем. Однако такой вариант требует повышенной температуры отверждения и в условиях вытяжки приводит к заметному ухудшению физико-механических характеристик световода.

Второй вариант имеет жизнеспособность, сопоставимую с первым, но дает возможность проводить отверждение при существенно более низких температурах. Но и в этом случае физико-механические характеристики отверженных образцов неудовлетворительны.

Третий вариант наиболее технологичен, поскольку обеспечивает высокую скорость полимеризации при достаточной жизнеспособности. За-

#### Жизнеспособность и механические свойства композиций

Система	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Жизнеспособность при 20°, мес
1	0,8–1,0	100–120	6
2	1,0–1,5	90–100	4
3	3,0–3,5	100–120	1,5

висимость изменения вязкости композиции от времени для этого варианта при 20° представлена на рис. 3. Кроме того, данное соединение одновременно содержит катализирующую и ингибирующую части, что позволяет понизить общее количество вводимых в композицию посторонних компонентов, которые могут ухудшить ее оптические и физико-механические свойства. В таблице представлены сравнительные характеристики<sup>1</sup> полимерных композиций СИЭЛ-СГ, соответствующих трем вариантам системы катализатор — ингибитор.

Таким образом, рассмотренный класс полимеров практически полностью удовлетворяет требованиям производства волоконных световодов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Suzuki Y., Kashiwagi H. Appl. Optics, 1974, v. 13, № 1, p. 1.
2. Kaiser P., Hart A. C., Blyler L. L. Appl. Optics, 1975, v. 14, № 1, p. 156.
3. Бубнов М. М., Гурьянин А. Н., Девятых Г. Г., Дианов Е. М., Жданов А. А., Зачернюк А. Е., Конов А. С., Котов В. М., Лаптев А. Ю., Прохоров А. М., Пряхина Т. А., Русанов С. Я., Темниковский В. А. Квантовая электроника, 1979, т. 6, № 5, с. 1084.
4. Александров И. В., Бухтиарова Т. В., Даценко А. А., Изынегов А. А., Кравченко В. Б., Малтабар А. И., Микилев А. И., Миляевский Ю. С., Петровский Г. Т., Нанушьян С. Р., Симановская Е. И., Фельд С. Я., Фойгель А. В. Квантовая электроника, 1980, т. 7, № 1, с. 186.
5. Миляевский Ю. С., Симановская Е. И., Нанушьян С. Р., Фельд С. Я. Журн. техн. физики, 1981, т. 51, № 3, с. 652.
6. Kojima T., Yagi K., Shibusawa K., Sakanaka T. In: Preprints of Papers Presented to Symposium on Polymers for Optical Fiber System. Honolulu. Hawaii, 1979, p. 110.

Институт радиотехники  
и электроники АН СССР

Поступила в редакцию  
31.V.1985

<sup>1</sup> Физико-механические испытания проводили в соответствии с ГОСТ 270-75.